Ueber Ammoniak-Verbindungen des zweiwertigen Eisens

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der vereinigten Friedrichs-Universität

Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herbert Müller

aus Merseburg

1926

Buch- und Kunstdruckerei von Th. Rößner in Merseburg

Ueber Ammoniak-Verbindungen des zweiwertigen Eisens

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde
der hohen naturwissenschaftlichen Fakultät
der vereinigten Friedrichs-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herbert Müller
aus Merseburg

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Referent: Herr Prof. Dr. Weitz.
Korreferent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Vorländer.
Tag der mündlichen Prüfung: 17. Februar 1926.

Meinen Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544303_0122

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Halle-Wittenberg genehmigter Teildruck.

A. Theoretischer Teil.

1. Einwirkung von Ammoniak auf wässerige Eisen(2)-salzlösungen.

Verbindungen von Eisen(2)-salzen mit Ammoniak sind bisher, abgesehen vom Hexamminferrojodid [1]), nur auf trockenem Wege dargestellt worden: Beim Überleiten von trocknem NH_3 gehen wasserfreie Eisensalze unter starker Volumzunahme in Hexamminsalze, weiße Pulver, über, die ziemlich leicht Ammoniak wieder abgeben, sich an der Luft unter reichlichem Ammoniakverlust rasch oxydieren und mit Wasser sofort zerfallen unter Abscheidung von Eisen(2)-hydroxyd.

Es ist andererseits allgemein bekannt, daß aus Eisen(2)-salzlösungen, die mit viel Ammoniumsalz versetzt sind, beim Zugeben von Ammoniak kein Ferrohydroxyd ausfällt. Diese Tatsache brachte man bisher in Zusammenhang mit den ganz ähnlichen Erscheinungen bei Magnesiumsalzen. Nach Lovén [2]) sollen hier die Ammoniumsalze die Ionisation des Ammoniumhydroxydes so stark zurückdrängen, daß die OH-Ionenkonzentration nicht mehr dazu ausreicht, eine Hydroxydfällung hervorzubringen.

Wie in der vorliegenden Abhandlung gezeigt werden soll, enthalten die ammoniakalischen Eisen(2)-salzlösungen komplexe Amminferrosalze.

Grundlegend für diese Auffassung ist die folgende Beobachtung: Leitet man in eine Ferrosalzlösung, die nur wenig Ammoniumsalz, etwa 1—4 Mol auf 1 Fe, enthält, Ammoniakgas unter Luftabschluß ein, so beginnt sofort, bereits mit den ersten Blasen, weißes Ferrohydroxyd zu fallen, dessen Menge zunächst mit der des eingeleiteten Gases zunimmt. Nach einiger Zeit sieht man, wie die Fällung des Hydroxydes langsam wieder verschwindet, d. h. das Hydroxyd wieder in Lösung geht. Ein ungelöster Rest von grünschwarzem Ferroferrihydroxyd [3]) bleibt relativ lange bestehen, bis seine Farbe plötzlich nach gelb umschlägt, indem nun der Oxydul-Anteil herausgelöst wird.

[1]) W. Biltz und Hüttig; Z. a. Ch. 109. 99 [1920].

[2]) Z. anorg. Ch. 11. 404 [1896].

[3]) Weil die Lösungen nie ganz luftfrei zu bekommen sind. Bemerkenswert ist die relativ große Beständigkeit des Ferroferrihydroxydes.

Schließlich fallen, teils früher, teils später, blaßgrüne Kristalle: die betreffenden Hex- bzw. Pentamminferrosalze, aus. Bei den besonders schwer löslichen Salzen: Bromid, Jodid und Perchlorat erfolgt die Ausscheidung bereits, bevor alles Hydroxyd wieder in Lösung gegangen ist.

Aus diesen Tatsachen muß man folgendes schließen:

1. Die Löslichkeit des $Fe(OH)_2$ ist erheblich geringer als die des $Mg(OH)_2$, da schon Spuren von NH_3, d. h. von NH_4OH zu seiner Fällung genügen.

2. Wenn die NH_3-Konzentration steigt, so muß bei konstantem Gehalt an Ammoniumsalz die Konzentration der OH-Ionen gemäß der Gleichung:

$$[OH'] = k \cdot [NH_3]/[NH_4^{\cdot}]$$

ebenfalls anwachsen. Wenn dann trotzdem Lösung des Hydroxydes eintritt, so kann dies nur durch Bildung von Komplexsalzen erklärt werden, die ja auch bei weiterer Steigerung der NH_3-Konzentration in kristallisierter Form ausfallen.

Aus dem Eisen(2)-chlorid, -bromid, -jodid, -nitrat und -perchlorat erhält man so die entsprechenden Hexamminsalze. Das Sulfat gibt nicht Hexammin-, sondern, je nach der Menge des angewandten Ammoniumsalzes, Aquopentamminferrosulfat $[Fe(H_2O)(NH_3)_5]SO_4$ oder eine Doppelverbindung dieses Körpers mit Ammoniumsulfat: $[Fe(H_2O)(NH_3)_5]SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$. Die beiden Salze fallen erst aus, wenn die Konzentration des Ammoniaks in der Lösung sehr groß ist. Vom Acetat konnte bisher, offenbar wegen zu großer Löslichkeit, kein Amminsalz erhalten werden. Dafür ist eine Lösung von Ferroacetat + Ammoniak für doppelte Umsetzungen um so mehr geeignet. Versetzt man diese mit konzentrierten Lösungen von NH_4Br, KJ, NH_4ClO_4, so fallen aus ihr sofort die entsprechenden Hexamminsalze völlig rein aus. Auf diesem Wege wurde auch das Dithionat erhalten.

Es ist aber gar nicht nötig, für die doppelten Umsetzungen vom Ferroacetat auszugehen, sondern auch die Lösung von Ferro- + Ammoniumsulfat + Ammoniak läßt sich gut dafür verwenden, da die Amminferrosulfate (vgl. oben) so leicht löslich sind.

All diese Amminferrosalze zeigen sowohl in kristallisiertem Zustande wie auch in Lösung dieselbe blaßgrüne Farbe wie die gewöhnlichen, d. h. die Hex- bzw. Tetra-aquoverbindungen, was einigermaßen bemerkenswert ist; dabei ist die Farbe um so heller, je schwerer löslich das betreffende Salz ist, d. h. in je kleineren Kristallen es ausfällt. Jodid und Perchlorat sind so gut wie weiß. Die Zersetzlichkeit an der

Luft und beim Zusammenbringen mit Wasser haben sie mit den auf trocknem Wege dargestellten Amminverbindungen gemein, deren weiße Farbe nur durch die feinere Verteilung bedingt ist.

Infolge der leichten Oxydierbarkeit bzw. großen Reduktionswirkung der ammoniakalischen Ferrosalzlösungen sind die Ammin-, wie ja auch die gewöhnlichen d. h. Aquo-, Ferrosalze von stark oxydierenden Säuren nicht beständig. Die Amminferrosalze der Chlor-, Brom-, Chrom-, Übermangan- und Überschwefelsäure zersetzen sich, wo man ihre Bildung durch doppelte Umsetzung erwarten sollte, sofort unter Abscheidung von Ferrihydroxyd. Hexamminferro-nitrat und -perchlorat sind bei Zimmertemperatur noch gut faßbar. Beide werden aber beim Erwärmen ihrer Lösung bzw. Suspension unter intramolekularer Reduktion und Oxydation zersetzt. Dabei wird das Eisen als schwarzes Ferroferrioxyd gefällt, das Perchlorat zum Chlorion, der Nitratrest in der Hauptsache zu N_2O reduziert. Beim Perchlorat verläuft diese Umwandlung nur langsam. Die Lösung des Nitrats hingegen wird in der Nähe von 90° plötzlich undurchsichtig schwarz, und unter Gasentwicklung scheidet sich innerhalb weniger Minuten alles Eisen als Fe_3O_4 aus. F. Haber und A. Kaufmann haben schon diese Zersetzung beobachtet[4]).

Selbst vom Eisen(2)-nitrit, das an sich weder im festen noch gelösten Zustande bekannt ist, scheint ein Amminsalz wenigstens in Lösung zu bestehen; denn beim Umsetzen der ammoniakalischen Acetatlösung mit Natriumnitrit färbt sich die Flüssigkeit gelb, scheidet aber kein Ferrihydroxyd ab. Man muß erst auf etwa 90° erhitzen, um Zersetzung unter Gasentwicklung und Abscheidung von braunem Eisen(3)-hydroxyd zu erhalten.

Die primäre Hydroxydfällung, die in Ferrosalzlösungen mit kleinerer Ammonsalz-Konzentration relativ reichlich ist, wird bei zunehmendem Gehalt an Ammonsalz immer kleiner und kann schließlich, je nach der Natur des Säurerestes, ganz ausbleiben; über die Erklärung dieser Tatsache vgl. die Veröffentlichung in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft 58, 363 [1925].

2. Einwirkung von Stickoxyd auf ammoniakalische Eisen(2)-salzlösungen.

Durch Einwirkung von Stickoxyd auf ammoniakalische Kobaltosalz-Lösungen hat J. Sand[5]) schwarze kristallisierte Verbindungen erhalten von der Zusammensetzung $[CoNO(NH_3)_5]X_2$, die als Nitroso-

[4]) Z. f. El. Ch. 7,733 [1901].

[5]) J. Sand und O. Genssler A. 329, 194.

pentammin-Kobaltosalze aufzufassen sind und durch Säuren leicht unter Rückbildung von Kobaltosalz und Entwicklung von Stickoxyd zersetzt werden. Diese schwarzen Salze wandeln sich, je nach dem Säurerest X, mehr oder weniger leicht in isomere rote Verbindungen um, die viel widerstandsfähiger gegen Säuren sind, und die Sand als Hyponitrito-dekammin-dikobaltisalze formulierte. Merkwürdigerweise ist es bisher weder gelungen, die Anwesenheit des Hyponitritrestes in den roten Salzen (die neuerdings auch von Werner und Karrer[6]) wieder untersucht worden sind) nachzuweisen, noch auch, sie aus Chloropentamminsalz und Silberhyponitrit aufzubauen. Auch meine Versuche, durch möglichst gelinde Zersetzung der roten Hyponitritoverbindungen mit Schwefelnatrium, Pyridin oder Äthylendiamin ein Hyponitrit zu fassen, schlugen fehl; mit Cyankali gaben die roten Salze starke Entwicklung von Stickoxydul und Bildung von K_3CoCy_6. Das kann aber nicht als Beweis für das ursprüngliche Vorliegen des Hyponitrit-Restes gelten, weil, wie festgestellt werden konnte, auch K_4CoCy_6 mit Stickoxyd sofort unter Bildung von K_3CoCy_6 und N_2O reagiert.

Da nun die Ferrosalze imstande sind, sowohl NH_3- wie NO-Verbindungen zu geben, und andererseits bei der Reduktion von NO durch Ferrohydroxyd Hyponitrit entsteht, schien es aussichtsvoll, zu versuchen, den Co-Salzen analoge Nitroso-ammin-ferrosalze darzustellen und zu sehen, ob sie in Hyponitrito-ammin-ferrisalze übergehen. Der erste Teil unseres Planes ist gelungen.

Leitet man in ammoniakalische[7]) Eisen(2)-salzlösungen unter Luftabschluß NO ein, so beobachtet man folgendes: Die Lösung färbt sich sofort braunschwarz und nach kurzer Zeit fallen, wenn man vom Chlorid bzw. Nitrat ausgeht, schwarze Kristalle aus, die man isolieren kann. Bei weiterer Einwirkung von NO zersetzen sich diese allmählich unter Gasentwicklung, das Reaktionsprodukt gibt aber keine Hyponitrit-Reaktion.

Die schwarzen Kristalle zeigten zunächst keine einheitliche Zusammensetzung; die Analysen deuteten vielmehr darauf hin, daß hier Gemische von Hexammin- und Nitrosopentamminsalz vorlagen. Durch Variierung der Bedingungen konnte schließlich das Nitrosopentammin-ferro-chlorid rein isoliert werden, während die Reindarstellung des entsprechenden Nitrates nicht gelang. Hier erhielt man stets Mischkristalle mit Hexamminsalz mit einem Gehalt an Nitrosoverbindung von etwa 50 %.

[6]) Helv. Chim. Act. I 54 [1918].

[7]) natürlich ammonsalz-haltige.

Die Kristalle sind undurchsichtig schwarze Oktaeder; sie oxydieren sich rasch an der Luft unter Ammoniakabgabe und werden durch verdünnte Säuren unter NO-Entwicklung und Bildung von Ferrosalz zersetzt. Eine Umlagerung in eine hellere, den roten Kobaltverbindungen entsprechende, Hyponitritoform konnte nicht beobachtet werden; auch beim Zersetzen mit Alkali entstand kein Hyponitrit.

Etwas anders als Chlorid und Nitrat verhalten sich Sulfat und Acetat. Beim Einleiten von NO in die ammoniakalischen Lösungen dieser beiden Salze erhält man zunächst dieselbe Dunkelbraunfärbung wie bei Chlorid und Nitrat, es fällt aber hier keine kristallisierte NO-Verbindung aus; nach kurzer Zeit beginnt vielmehr unter Gasentwicklung und Abscheidung von flockigem Ferrihydroxyd eine Zersetzung, die schon nach wenigen Stunden zu Ende ist. In der Lösung ließ sich Hyponitrit als $Ag_2N_2O_2$ nachweisen.

Man könnte sich denken, daß hier intermediär Nitrosoammin-ferrosalze entstehen, daß diese in die isomeren Hyponitritosalze umgelagert, dann aber sofort hydrolysiert werden. Beweisen läßt sich aber diese Anschauung nicht, weil ja auch Ferrohydroxyd mit NO Hyponitrit liefert.

Ich habe sodann auch, besonders zum Zwecke der einwandfreien Analyse, die Zersetzung der Nitrosoammin-ferrosalze durch verdünnte Säuren quantitativ verfolgt: Die Substanz wurde im CO_2-Strom mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, das entwickelte Gas aufgefangen und die erhaltene Eisenlösung mit Permanganat titriert. Das Gas erwies sich zum größten Teil als NO, der Rest war Stickstoff; N_2O konnte nicht nachgewiesen werden; der gefundene Fe(2)-gehalt entsprach ungefähr dem des NO. Um den ursprünglichen NO-Stickstoff möglichst vollständig zu erfassen, habe ich die durch Zersetzung mit verdünnter Säure gewonnenen Gase über glühende Kupferspiralen geleitet und als N_2 bestimmt; so wurden gegen 90 % des theoretischen N_2-Wertes gefunden.

Versuche, andere Salze durch doppelte Umsetzung darzustellen, scheiterten an der leichten Zersetzlichkeit der braunen Nitrosoammin-ferrosalzlösungen.

B. Experimenteller Teil.

1. Ferro-Ammoniak-Verbindungen.

Das Versuchsmaterial über die Darstellung und das Verhalten der im allgemeinen Teil erwähnten Ammin-Ferrosalze ist in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft Jahrgang 58, S. 368 [1925] veröffentlicht. Nachzutragen ist nur das

Hexammin-ferro-dithionat $[Fe(NH_3)_6]S_2O_6$.

Unter Luftabschluß setzt man eine ammoniakalische Ferrosulfat-[8]) bzw. -acetatlösung[9]) mit einer konzentrierten Lösung von 1 g Natrium-dithionat um. Die ausgeschiedenen blaßgrünen Kriställchen werden auf einer Jenaer Glasnutsche an der Luft rasch abgesaugt und sofort mit stark ammoniakalischem Alkohol und danach mit Äther, der durch Stehen über Natriummetall von Superoxyden befreit wurde, gut gewaschen. Nach dem Abpressen zwischen gehärtetem Filtrierpapier trägt man zur Analyse sofort in ein mit verdünnter Säure beschicktes Wägeglas ein.

1.0152 g Substanz gelöst auf 100 ccm: 50.0 ccm verbrauchten 27.2 ccm (0.112 n) Permanganat; 10.0 ccm verbrauchten 15.6 ccm (0.113 n) Säure.

$Fe(NH_3)_6S_2O_6$. Berechnet: Fe 17.55 %, NH_3 32.09 %; gefunden: Fe 16.8 %, NH_3 29.5 %; eine zweite Analyse gab Fe 17.7, NH_3 31.5 %.

2. Einwirkung von Stickoxyd auf ammoniakalische Eisen(2)-salzlösungen.

Leitet man in eine ammoniakalische Eisenchlorürlösung, die so viel NH_3 enthält, daß eben der Umschlagspunkt überschritten wurde, NO ein, so fallen schwarze Kristalle aus. Diese sind, wie die folgende Analyse zeigt, ziemlich NO-arm und wohl als Mischkristalle von Hexammin- und Nitrosopentamminsalz aufzufassen; denn sie haben wie das entsprechende Hexamminsalz Oktaedergestalt und sehen ganz einheitlich aus.

---

[8]) Bereitet aus 2 g Mohrschen Salz in 10 ccm Wasser.

[9]) Etwa 5 ccm Fe(2)- acetatlösung; über ihre Bereitung siehe Ber. 58, 371.

Zur Analyse wird die Substanz, nachdem sie zuvor mit ammoniakalischem Alkohol und superoxydfreiem Äther gewaschen und zwischen gehärtetem Filtrierpapier abgepreßt wurde, in engen Wägeröhrchen rasch gewogen und dann in verdünnte Säure eingetragen. Hat man das noch gelöste NO aus der anfangs dunklen Flüssigkeit vertrieben bis diese ganz hell geworden ist, so kann die Lösung zur Bestimmung von Fe, NH_3 und Säurerest verwendet werden. Das Eisen wird mit NH_3 und H_2O_2 als $Fe(OH)_3$ gefällt, in HCl gelöst, mit $SnCl_2$ reduziert und mit Permanganat titriert. NH_3 wird durch Destillation gefunden, Cl' nach der Volhardschen Methode bestimmt.

1.1054 g Substanz gelöst auf 100 ccm: 25.0 ccm verbrauchten 11.47 ccm Permanganat (0.112 n); 10.0 ccm verbrauchten, 9.50 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$. Gefunden: Fe 26.0 %, NH_3 42.6 %, Cl 30.5 %. $100 - (Fe + NH_3 + Cl) = NO = 0.9\,\%$. Verhältnis $Fe : NH_3 : Cl = 1 : 5.38 : 1.85$. Berechnet für $[Fe(NH_3)_5NO]Cl_2$: Fe 23.1, NH_3 35.2, Cl 29.3, NO 12.4 %.

0,9052 g Substanz gelöst auf 105.0 ccm: 25.0 ccm verbrauchten 9.03 ccm Permanganat (0.113 n); 10.0 ccm verbrauchten 21.4 ccm $^n/_{10}$ Säure. Gefunden: Fe 26.5, NH_3 42.3 %; Verhältnis $Fe : NH_3 = 1 : 5.25$.

Um ein Mitausfallen von Hexamminferrochlorid zu verhindern, wurde später bei der Darstellung der ammoniakalischen Fe^{II}-Lösung so lange NH_3 eingeleitet, bis kein Hexamminsalz mehr ausfiel. Es blieb dann immer noch so viel in Lösung, daß beim Einleiten von NO etwa 0.5 g der schwarzen Kristalle herauskamen. Diese näherten sich in ihrer Zusammensetzung den berechneten Werten schon mehr:

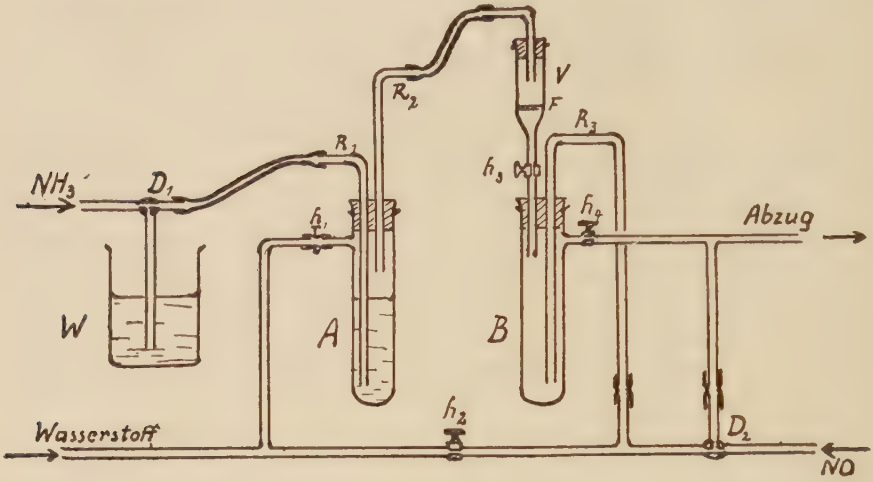
0.5298 g Substanz gelöst auf 100 ccm: 50.0 ccm verbrauchten 10.05 ccm Permanganat (0.112 n); 25.0 ccm verbrauchten 27.1 ccm Säure (0.113 n). Gefunden: Fe 23.7, NH_3 36.7 %. Verhältnis 1 : 5.09.

Um die Ausscheidung von Hexamminsalz vollständig zu unterbinden, wurde dann die ammoniakalische Ferrosalzlösung nach dem Ausfällen des Hexamminsalzes noch etwas mit Wasser verdünnt. Es ergab sich somit die folgende Vorschrift zur

Darstellung von Nitrosopentammin-ferro-chlorid.

In das Gefäß A der abgebildeten Apparatur bringt man die Lösung von 2 g $FeCl_2 . 4\,aq$ und 10 g Salmiak in 35 ccm Wasser und zieht die beiden Einleitungsrohre R_1 und R_2 so weit heraus, daß sie eben über der Oberfläche der Flüssigkeit enden. Jetzt wird von h_1 aus die in A befindliche Luft durch Wasserstoff verdrängt, wobei man diese erst

über $R_1 D_1$ und das Wassergefäß W, dann über R_2 verdrängt[10]). Darauf drückt man R_1 tief in die Flüssigkeit ein und läßt, nachdem man zuvor den Weg zwischen NH_3-Bombe und D_1 luftfrei gemacht



hat[11]), über D_1 und R_1 Ammoniak unter Außenkühlung eintreten. Wenn das Hexamminsalz ausgefallen ist, wird — um ein Zurücksteigen der Flüssigkeit zu verhindern — R_1 wieder emporgezogen und erst dann der NH_3-Strom unterbrochen[12]). Nach mehrstündigem Stehen macht man zunächst die übrige Apparatur luftfrei, einmal über h_2, D_2 zum Abzug, dann über h_1, A, R_2, Vorstoß, R_3 und B; von hier aus zuerst über R_3, D_2, dann über h_4 zum Abzug. Jetzt wird der Inhalt von A über R_2, das Filter F und h_3 in das Rohr B hinübergedrückt, in das man vorher 10 ccm luftfreies Wasser gebracht hat (h_4 bleibt offen), und — nachdem man h_1 und h_3 geschlossen hat — über D_2, R_3 das Stickoxyd unter Eiskühlung eingeleitet[13]). Die ausgefallenen Kristalle werden, nachdem das NO aus dem Gasraum durch H_2 verdrängt ist, isoliert und analysiert wie oben angegeben.

0.5232 g Substanz gelöst auf 105.0 ccm: 50.0 ccm verbrauchten 9.3 ccm Permanganat (0.112 n); 25.0 ccm verbrauchten 23.37 ccm Säure (0.113 n); 25.0 ccm verbrauchten 10.09 ccm $^n/_{10}\,AgNO_3$. $[FeNO(NH_3)_5]Cl_2$. Berechnet: Fe 23.1, NH_3 35.2, Cl 29.3, NO

---

[10]) Hierbei lüftet man einfach den Stopfen auf dem Vorstoß V.

[11]) Siehe Ber. 58, 368.

[12]) Selbstverständlich wird jetzt auch der Stopfen wieder auf den Vorstoß gesetzt.

[13]) In der Leitung vom NO-Darstellungsgefäß bis D_2 verdrängt man zuvor die Luft, indem man einen mäßigen NO-Strom einige Minuten über D_2 zum Abzug laufen läßt.

12.4 %; gefunden: Fe 23.3, NH_3 34.4, Cl 28.7 %. Verhältnis: Fe : NH_3 : Cl = 1 : 4.85 : 1.94.

0.7042 g gelöst auf 250 ccm:

20.0 ccm verbrauchten 2.30 ccm Permanganat (0.0984); 20.0 ccm verbrauchten 11.67 ccm $^n/_{10}$ Säure; 20.0 ccm verbrauchten 4.64 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$; Fe 22.4, NH_3 36.05, Cl 29.2 %.

Zur Bestimmung des Stickoxydes (vgl. theor. Teil) wurde die Substanz im CO_2-Strom mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und das entwickelte Gas, NO neben wenig N_2, über Kalilauge aufgefangen. Gleichzeitig wurde die bei der Zersetzung der Substanz entstandene Menge Ferrosalz durch Titration mit Permanganat bestimmt.

0.2218 g Substanz gaben 13.4 ccm Gas, davon absorbierte $FeSO_4$-Lösung 10.8 ccm = NO = 6.8 % = 55.9 % der Theorie; die erhaltene Fe-Lösung verbrauchte 7.05 ccm Permanganat (0.0988 n) entsprechend 16.1 % Fe^{II} = 69.6 % der Theorie. 0.4810 g Substanz gaben 28.8 ccm Gas (23°, 750 mm); davon absorbierte $FeSO_4$-Lösung 26.0 ccm = 6.59 % NO = 53.1 % der Theorie; die Fe-Lösung verbrauchte 14.2 ccm Permanganat (0.0988 n) entsprechend 16.3 % Fe^{II} = 70.5 % der Theorie.

Bei den folgenden Versuchen wurde, um ein einheitliches Gas bei der Bestimmung zu haben, das bei der Zersetzung entstandene Gasgemisch über glühende Kupferspiralen geleitet, so daß jetzt nur noch reiner Stickstoff über der konzentrierten Kalilauge aufgefangen wurde. Die dann auf NO umgerechneten Werte sind erheblich höher als die vorangehenden. Außerdem wurden aus der beim Zersetzen mit Säure gebildeten Lösung der Substanz NH_3 und Gesamt-Fe wie oben bestimmt.

0.2381 g gaben 11.2 ccm N_2 (23°, 755 mm) und verbrauchten 10.6 ccm Permanganat (0.0988 n) und 50.12 ccm $^n/_{10}$ Säure. Gefunden: Fe 24.6, NO 11.5, NH_3 35.8 %; Verhältnis: Fe : NO : NH_3 = 1 : 0.87 : 4.82. 0.2984 g gaben 14.0 ccm N_2 (24°, 760 mm) und verbrauchten 13.4 ccm Permanganat (0.0988 n) und 60.0 ccm $^n/_{10}$ Säure. Gefunden: Fe 24.8, NO 11.6, NH_3 34.5 %; Verhältnis: Fe : NO : NH_3 = 1 : 0.87 : 4.6. Berechnet $[FeNO(NH_3)_5]Cl_2$: Fe 23.1, NO 12.4, NH_3 35.2 %.

Nitrosopentammin-ferro-nitrat.

Dieses konnte, wie schon erwähnt, nicht rein, sondern nur in Mischkristallen mit dem Hexamminsalz erhalten werden:

4 g Ferronitrat und 20 g Ammoniumnitrat werden in 40 ccm Wasser gelöst. Im übrigen verfährt man genau wie bei der Rein-

darstellung des Nitrosopentammin-ferro-chlorids. Auch die Analysen der schwarzen Kristalle wurden auf dieselbe Weise wie beim Chlorid durchgeführt: Die Substanz wurde in verdünnte Schwefelsäure eingetragen und Gesamt-Fe nach Reduktion, NH_3 durch Destillation und NO_3 hinterher nach Reduktion zu NH_3 bestimmt.

0.9566 g Substanz gelöst auf 100.0 ccm: 25.0 ccm verbrauchten 7.4 ccm Permanganat (0.112 n); 10.0 ccm verbrauchten 15.3 ccm $^n/_{10}$ Säure (0.113 n). 0.4540 g gelöst auf 100.0 ccm: 50.0 ccm verbrauchten 7.1 ccm Permanganat (0.112 n); 25.0 ccm verbrauchten 18.3 ccm Säure (0.113 n) und hinterher 7.7 ccm Säure (0.113 n).

$[FeNO(NH_3)_5](NO_3)_2$. Berechnet: Fe 18.85, NH_3 28.8. NO_3 42.7, NO 10.2 %. Gefunden: Fe 19.35, 19.6, NH_3 30.7, 31.0, NO_3 47.1. Verhältnis: $Fe : NH_3 : NO_3 = 1 : 5.2 : 2.16$.

Die NO-Werte wurden nach denselben Methoden wie beim Chlorid bestimmt:

a) Zersetzung mit verdünnter Säure, Absorption des NO durch $FeSO_4$-Lösung; daneben Bestimmung des noch in der Ferroform vorhandenen Eisens:

0.3336 g Substanz gaben 11.8 ccm Gas (21°, 760 mm), davon wurden von $FeSO_4$-Lösung absorbiert 9.2 ccm = 3.88 % NO = 38.5 % der Theorie. Die Eisenlösung verbrauchte 7.8 ccm Permanganat entsprechend 16.2 % Fe^{II} = 85.9 % der Theorie.

b) Die durch Zersetzung mit Säure gewonnenen Gase wurden über glühende Kupferspiralen geleitet und als N_2 aufgefangen:

Ungewogene Menge gab 8.8 ccm N_2 (24°, 751 mm), verbrauchte nach der Reduktion 11.6 ccm Permanganat (0.0984 n) und gab 59.6 ccm $^n/_{10}$ NH_3. Verhältnis: $Fe : NO : NH_3 = 1 : 0.63 : 5.23$.

Lebenslauf.

Am 14. Oktober 1896 wurde ich, Maximilian Hermann Herbert Müller, evangelischer Konfession und preußischer Staatsangehörigkeit, in Merseburg geboren als Sohn des Lehrers Hermann Müller und seiner Ehefrau Elisabeth geb. Gärtner. Ich besuchte zunächst die Gehobene Bürgerschule, dann das Gymnasium in meiner Vaterstadt, das ich Michaelis 1916 mit dem Zeugnis der Reife verließ. In Halle widmete ich mich nun zuerst dem Studium von Mathematik und Naturwissenschaften mit einer Unterbrechung von Mai 1918 bis Januar 1919. Während dieser Zeit war ich im Heeresdienst tätig. Von 1920 an studierte ich Chemie. Mein Wohnort ist Merseburg.

Während meiner Studienzeit nahm ich an den Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten teil:

Eberhardt, Erdmann, Gutzmer, Haecker, Karsten, Menzer, Mie, K. Schmidt, H. Schulze, Taschenberg, Tubandt, Unger, Vorländer, Walther, Weitz, v. Wolff, Ziehen.

Allen meinen Lehrern spreche ich den aufrichtigsten Dank aus für die Förderung meiner Studien, insbesondere Herrn Professor Dr. Weitz, der mir das Thema vorliegender Arbeit gab und mich bei dessen Ausführung in liebenswürdigster Weise unterstützte.